

⑨ 日本国特許庁(J.P.)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-41389

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月9日

C 09 K 11/08

F 7215-4H
G 7215-4HH 01 J 11/56
29/20

CPC

6680-5C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 発光組成物

⑯ 特 願 昭63-192375

⑰ 出 願 昭63(1988)8月1日

⑱ 発 明 者 米 島 邦 彦 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

⑲ 発 明 者 高 橋 文 夫 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

⑳ 出 願 人 化成オプトニクス株式会社 東京都港区芝大門2丁目12番7号

㉑ 代 理 人 弁理士 柳田 征史 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

発光組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 組成式が $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 1$ なる条件を満たす数) で表わされる硫化物を母体とする蛍光体と、酸化インジウム (In_2O_3) とを混合又は付着してなり、前記蛍光体の表面もしくは前記蛍光体と前記酸化インジウム (In_2O_3) の夫々の表面に、酸化亜鉛 (ZnO) および/又は加熱処理により酸化亜鉛 (ZnO) に変わり得る亜鉛の化合物が付着されていることを特徴とする発光組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は硫化亜鉛 (ZnS)、硫化カドミウム (CdS) 又はその固溶体を母体とする硫化物蛍光体を主成分とし、特に加速電圧1kV以下の低速電子線励起下で高輝度の発光を示す発光組成物の改良に関する。

(従来の技術)

組成式 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 1$ なる条件を満たす数である) で表わされる硫化物を母体とし、これに亜鉛 (Zn)、銀 (Ag)、金 (Au)、銅 (Cu)、マンガニ (Mn)等を付活し、さらに必要に応じてハロゲン、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)等を共付活してなる一連の硫化物蛍光体(以下、組成式 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 1$ なる条件を満たす数である) で表わされる硫化物を母体とする蛍光体を総称して「 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物蛍光体」と略称することにする)に酸化インジウム

(In_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)、硫化錫(SnO_2)等の導電性物質を混合してなる発光組成物は加速電圧が1kV以下の低速電子線励起により、その発光組成物の主成分である、($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体母体中の亜鉛(Zn)とカドミウム(Cd)との固溶比(x値)や上記付活剤および共付活剤の組合せを変えることによって加速電圧数百ボルト以下の低速電子線励起下で青色～赤色にわたる高輝度の可視発光を呈する(特公昭59-33153号、特公昭59-33155号、特公昭62-44035号、特公昭62-53554号等参照)ところから、緑白色発光を示す蛍光体として古くから実用されている $\text{ZnO}:\text{Zn}$ と組合わせて多色表示が出来る、車載用、オーディオ用、VTR用等の蛍光表示管の蛍光膜として近年多用されるようになって来た。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、緑白色発光を示す $\text{ZnO}:\text{Zn}$ から成る蛍光膜と共に、これ以外の発光色成分、例えば黄色～赤色発光成分として、($\text{Zn}_{1-x},$

Cd_x)S系硫化物蛍光体を主成分とする発光組成物から成る蛍光膜を同一管内に併設して多色表示蛍光表示管とした場合、緑白色で表示される部分に比べて黄色～赤色で表示される部分の発光輝度が未だ低く、この部分の視認性が不十分である。

また、これら($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体を主成分とする発光組成物を用いた蛍光表示管を車載用計器の表示素子として用いた場合、使用される電源の関係から蛍光表示管の加速電圧に制限があるため、蛍光表示管の発光輝度が不充分であり、特に昼間の外光下での視認性に欠けるという問題点を有するところから、これら緑白色以外に発光しうる発光組成物の発光輝度をより一層向上させることが望まれている。

本発明は上述のような状況に鑑みてなされたものであり、特に加速電圧1kV以下の低速電子線で励起した時、従来のものより高輝度の発光を示す、($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体を主成分とする発光組成物を提供することを目的とする。
(課題を解決するための手段)

本発明者等は上記目的を達成するために($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体に混合される導電性物質の種類並びにこれらの混合方法等について鋭意研究した結果、($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体に導電性物質として酸化インジウム(In_2O_3)と酸化亜鉛(ZnO)もしくは加熱処理により ZnO に変わり得る亜鉛の化合物(以下、これらを総称して「Zn化合物」と言うことにする)とを混合してなる発光組成物は、意外なことに($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体に In_2O_3 、 ZnO 又はこれ以外の公知の導電性物質のみを混合してなる、従来の発光組成物に比べてその発光輝度が向上し、この、($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体と In_2O_3 と「Zn化合物」との3種類の構成成分を選択的に組合わせたことによる相乗効果は、3成分を単に混合するのではなく「Zn化合物」を少なくとも($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体の表面に付着させた時、特に顕著であることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明の発光組成物は($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体と In_2O_3 とを混合又は付着して成り、前記蛍光体の表面もしくは前記蛍光体と前記 In_2O_3 の夫々の表面に「Zn化合物」が付着されていることを特徴とする。

以下、本発明の発光組成物の製造方法について説明する。

本発明の発光組成物に用いられる($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)S系硫化物蛍光体としては、 $\text{ZnS}:\text{Zn}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{CdS}:\text{Zn}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{CdS}:\text{Li}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 AgI 、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 、 $\text{CdS}:(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 、 AgI 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Au}$ 、 AgI 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Au}$ 、 Cu 、 AgI 、 $\text{CdS}:\text{Ag}$ 等をはじめとする、組成式が($\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x$)Sで表わされる硫化母体を亜鉛(Zn)、銀(Ag)、銅(Cu)、金(Au)、マンガン(Mn)等の付活剤で付活し、更に、必要に応じてこれにアルミニウム(Al)、ハロゲン元素(Cl 、 Br 、 I 又は F)等の第1の共付活剤並びにアルカリ金属元素(Li 、 Na 、 K 、 Rb 、

又はCs)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)等の第2の共付活剤で共付活してなる公知の硫化物であればいずれも用いられうるが、得られる発光組成物の発光輝度の点から、好ましくは上記組成式中の x 値の範囲が $0.4 \leq x \leq 0.85$ にある、 ZnS と CdS との固溶体を母体とする硫化物蛍光体を用いるのが良く、さらに好ましくは、 x 値が上記の範囲にあって、かつ、母体1g当り200~2000 μg のAgで付活してなる $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$:Ag系の硫化物蛍光体を用いた時、最も高輝度の発光組成物が得られる。

また、本発明の発光組成物において $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物蛍光体表面又はこの蛍光体と In_2O_3 とを混合又は付着させたものの表面に付着させる「Zn化合物」としては、酸化亜鉛 (ZnO) 又は亜鉛 (Zn) の水酸化物、硫酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酢酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物等やこれらの複塩 (ヒドロキシ塩化物、ヒドロ塩基性硫酸亜鉛等のヒドロキシ塩等) の100℃~700℃の温度での加熱処理によって熱分解し、少

なくともその一部が ZnO に変わり得るZnの化合物が用いられるが、得られる発光組成物の発光輝度の点でこれらの中でも少なくともその一部は酸化亜鉛 (ZnO)、水酸化亜鉛 ($Zn(OH)_2$) および $Zn(OH)_2$ を含む複塩 (ヒドロキシ塩) であるのが特に好ましく、従って、これ以外の「Zn化合物」(硫酸塩、硝酸塩等) を $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物蛍光体又はこれと In_2O_3 の両表面に付着させた場合もこれにアルカリ処理や加熱処理を施して少なくともその一部分を ZnO 、 $Zn(OH)_2$ 、ヒドロキシ塩等に変化させておくのがより好ましい。

また本発明の発光組成物において用いられる In_2O_3 としては、 In_2O_3 試薬や $In(NO_3)_3$ 、 $InCl_3$ 等のInの塩を焼成して得た In_2O_3 の外に、例えば特開昭55-110181号等に開示されている、Eu、Ce等の希土類で付活された In_2O_3 、 In_2O_3 と SnO_2 との固溶体等も使用しうる。

本発明の発光組成物を製造するには先ず最初に

所望の組成を有する $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物蛍光体と所定量の In_2O_3 とを乳鉢、ボールミル、ミキナーミル等を用いて十分に混合するか、 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物蛍光体の表面に例えば接着剤としてゼラチンとアラビアゴムを用いる方法 (特公昭54-3677号公報参照)、静電塗布法 (特公昭54-44275号公報参照)、エチルセルロース、ニトロセルロース等の有機バインダーを用いる方法 (特公昭52-33265号公報参照)等の公知の方法で In_2O_3 を付着させることによって $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物と In_2O_3 との混合物からなる発光組成物を得る。次いで、この発光組成物と「Zn化合物」とを純水中に投入して充分攪拌した後、濾過または蒸発乾燥して $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物蛍光体と In_2O_3 の夫々の表面に「Zn化合物」を吸着させ、次いで130℃~700℃の温度で加熱処理しても良いが、より好ましくは、上記「Zn化合物」としてZnの硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物等、水溶性の「Zn化合物」を $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$

S系硫化物蛍光体と In_2O_3 からなる発光組成物の水懸濁液中に添加し、次いでこの溶液中に NH_4OH 、 $NaOH$ 等のアルカリや、炭酸アンモニウム、酢酸等を加えて、最初に添加した「Zn化合物」を水酸化物、炭酸塩、酢酸塩等の水に難溶性の「Zn化合物」として $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物蛍光体及び In_2O_3 の夫々の表面に析出させ、濾過した後、130℃~700℃の温度で加熱処理する方法によって得る方が「Zn化合物」が均一に付着し、かつ、得られる発光組成物の発光輝度の点からより好ましい。

なお、本発明の発光組成物は、上述のように $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物蛍光体に In_2O_3 を混合又は付着させて得た発光組成物の表面に「Zn化合物」を付着させる代りに、予め、 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 系硫化物蛍光体の表面に「Zn化合物」を付着させておき、後でこれに In_2O_3 (場合によっては、予じめ、 In_2O_3 の表面にも「ZnO化合物」を付着させておいても良い) を混合又は付着させる方法に

よっても製造することが出来る。

第1図は (Zn_{1-x}, Cd_x) S系硫化物蛍光体と In_2O_3 との混合物の表面に「Zn化合物」を付着させてなる、発光組成物および表面に「Zn化合物」を付着させた (Zn_{1-x}, Cd_x) S系硫化物蛍光体の夫々について、「Zn化合物」の付着量と加速電圧30Vの低速電子線で励起した時の発光輝度との関係を示したものである。第1図において、曲線Aは $(Zn_{0.6}, Cd_{0.4})S:Ag, Cl, Li$ 蛍光体と5重量%の In_2O_3 との混合物の表面に、ZnO(この混合物を懸濁させた硝酸塩水溶液中にNaOHを加えて、混合物の表面に析出させた沈でん物を加熱処理によってZnOに変化させたもの)を付着させてなる発光組成物によって例示したものであり、曲線Bは、比較のため、 $(Zn_{0.6}, Cd_{0.4})S:Ag, Cl, Li$ 蛍光体のみにZnOを付着させた(上記と同様にして得た)場合について例示したものである。なお、縦軸の発光輝度はZnOが付着されていない、 $(Zn_{0.6}, Cd_{0.4})S:Ag,$

Cl, Li 蛍光体と In_2O_3 の混合物からなる従来の発光組成物の発光輝度を100とした時の相対値で示されている。

第1図の曲線Aと曲線Bとの比較からわかるように、 $(Zn_{0.6}, Cd_{0.4})S:Ag, Cl, Li$ 蛍光体の表面にZnOを付着しただけで In_2O_3 を含まない場合(曲線B)に比べ、 $(Zn_{0.6}, Cd_{0.4})S:Ag, Cl, Li$ 蛍光体と In_2O_3 との混合物の表面にZnOを付着した場合(曲線A)、その発光輝度は著しく向上する。しかも、ZnOの付着量が硫化物蛍光体1g当りのZnO付着量がおおよそ1400 μg より少ない範囲ではZnOを付着していない、 $(Zn_{0.6}, Cd_{0.4})S:Ag, Li, Cl$ 蛍光体と In_2O_3 からなり、ZnOが付着されていない従来の発光組成物に比べて発光輝度は高く、特に、ZnO付着量が硫化物蛍光体1g当りおおよそ300~1000 μg の時発光輝度の向上は顕著である。

第2図は (Zn_{1-x}, Cd_x) S系硫化物蛍光

体と In_2O_3 との混合物からなり、表面に「Zn化合物」を付着させた発光組成物および、同じく (Zn_{1-x}, Cd_x) S系硫化物蛍光体と In_2O_3 との混合物からなり、その表面には「Zn化合物」を付着させていない従来の発光組成物について In_2O_3 の混合量と加速電圧30Vの低速電子線で励起した時の発光輝度との関係を示したものである。第2図において曲線Cは $(Zn_{0.6}, Cd_{0.4})S:Ag, Cl, Li$ 蛍光体と In_2O_3 との混合物の表面に硫化物蛍光体1g当り580 μg のZnO(第1図に例示の発光組成物と同様にして調製)を付着させた場合であり、曲線DはZnOを付着させていない以外は曲線Cと同一の組成を有する従来の発光組成物について比較のために例示したものである。なお、第2図の縦軸は、 $(Zn_{0.6}, Cd_{0.4})S:Ag, Cl, Li$ 蛍光体と5重量%の In_2O_3 との混合物からなり、ZnOが付着していない従来の発光組成物の発光輝度を100とした時の相対値で示されている。

第2図からもわかるように In_2O_3 の混合量と同じであれば表面にZnOを付着させた発光組成物の発光輝度(曲線C)はZnOを付着していない従来の発光組成物の発光輝度(曲線D)に比べて著しく高輝度であり、しかも、 In_2O_3 の混合量が発光組成物全量に対してほぼ0.5~15重量%の時、表面にZnOを付着していない従来の発光組成物より発光輝度が高く、4~10重量%(硫化物蛍光体に対して)の時、特に高輝度である。

以上、 (Zn_{1-x}, Cd_x) S系硫化物蛍光体が $(Zn_{0.6}, Cd_{0.4})S:Ag, Cl, Li$ 蛍光体であり、また「Zn化合物」がZn(NO₃)の水溶液にアルカリを添加して生成された沈でん物を、更に加熱処理して得たZnOである場合について例示したが、これ以外の組成の (Zn_{1-x}, Cd_x) S系硫化物蛍光体を用い、また上記のZnO以外の「Zn化合物」を用いた場合にも、 (Zn_{1-x}, Cd_x) S系硫化物蛍光体に発光組成物全量の0.5~15重量%(より好ま

しくは4~10重量%)の In_2O_3 を混合又は付着させてなる組成物中の $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)$ S系硫化物蛍光体表面又は、該硫化物蛍光体と In_2O_3 の両表面に、該硫化物蛍光体1g当り ZnO の重量に換算して1400 μg 以下(より好ましくは300~1000 μg)の「Zn化合物」を付着させることにより、 In_2O_3 単独の導電性を高めることによる輝度向上の効果と、「Zn化合物」単独の導電性を高めることによる輝度向上の効果の2つの効果が輝度に対して相乗的に働いて上述した様に従来品に対して著しい輝度向上が図られることが確認された。これは従来の、 In_2O_3 、 ZnO 又はその他の導電性物質のみを単独で硫化物蛍光体に混合又は付着させる場合には実質的には蛍光体表面には導電性物質が部分的にしか付着しておらず、そのため、蛍光体バルクとしての導電性が不充分であったところ、導電性となり得る「Zn化合物」を介在させることによって蛍光体のバルクとしての導電性が相乗的に高められたためであろうと考えられる。

純水中に溶解させ充分攪拌した後これを上記蛍光体懸濁液に加えた。次に、この液を10分間程度攪拌した後この蛍光体懸濁液中に NaOH を少量ずつ添加し、蛍光体懸濁液の pH をおよそ9に調整し蛍光体表面に水に難溶性のZn化合物の沈殿物を析出させた。

この懸濁液を脱水した後に、耐熱容器に入れ180℃に保たれた電気炉中で24時間ベーキングした後に取り出し蛍光体表面におよそ580 μg の ZnO として付着させた。

次にこのようにして得た ZnO を付着させた $(\text{Zn}_{0.6}, \text{Cd}_{0.4})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}, \text{Li}$ 蛍光体95重量部と平均粒子径0.24 μm の In_2O_3 5重量部とをボールミルを用いて充分に混合し、発光組成物〔I〕を製造した。

これとは別に、100gの $(\text{Zn}_{0.6}, \text{Cd}_{0.4})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}, \text{Li}$ 蛍光体に代えて、95重量部の $(\text{Zn}_{0.6}, \text{Cd}_{0.4})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}, \text{Li}$ 蛍光体と5重量部の In_2O_3 (平均粒子径0.24 μm)とをボールミルを用いて混合することに

なお、所定量の $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)$ S系硫化物蛍光体と In_2O_3 と「Zn化合物」との3成分を単に混合してなる発光組成物も、「Zn化合物」を $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)$ S系硫化物蛍光体表面又は該硫化物蛍光体と In_2O_3 の両表面に付着してなる上記発光組成物に比べてその発光輝度は劣るものの、 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)$ S系硫化物蛍光体と、 In_2O_3 との混合物又はこの硫化物蛍光体と「Zn化合物」との混合物からなる従来の各2成分系の発光組成物のいずれよりも高輝度であった。

(実施例)

次に実施例により本発明を説明する。以下に説明する実施例と比較例の各組成と相対発光輝度を第1表に示す。

(実施例1~2)

$(\text{Zn}_{0.6}, \text{Cd}_{0.4})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}, \text{Li}$ 蛍光体100gを400mlの純水中に入れ、10分間程度攪拌を続けた後この蛍光体懸濁液とは別に、硫酸亜鉛($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)200gを50mlの

よって得られた発光組成物105gを用いる以外は発光組成物〔I〕と同様にして $(\text{Zn}_{0.6}, \text{Cd}_{0.4})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}, \text{Li}$ 蛍光体および In_2O_3 の両表面に $(\text{Zn}_{0.6}, \text{Cd}_{0.4})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}, \text{Li}$ 蛍光体1g当り、580 μg の ZnO を付着させた発光組成物〔II〕を得た。

(比較例1)

比較のため、95重量部の $(\text{Zn}_{0.6}, \text{Cd}_{0.4})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}, \text{Li}$ 蛍光体と、5重量部の In_2O_3 (平均粒子径0.24 μm)とをボールミルを用いて充分に混合し、発光組成物〔R-I〕を製造した。

更に、比較のため、平均粒子径0.24 μm の In_2O_3 と混合しない以外は発光組成物〔I〕と同様にして $(\text{Zn}_{0.6}, \text{Cd}_{0.4})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}, \text{Li}$ 蛍光体の表面に該蛍光体当り580 μg の ZnO を付着させた発光組成物〔R-II〕を製造した。

(比較例2)

このようにして得られた発光組成物〔I〕、

(II), (R-I) および (R-II) をそれぞれ、沈降塗布法により金属基板上に塗布して蛍光膜を作製し、これをデマウントブル低速電子線発生装置に入れ、加速電圧30Vの低速電子線を照射してその時の発光輝度を測定したところ下表の結果が得られ、 In_2O_3 との混合物からなり、かつ ZnO が付着された発光組成物 (I) および (II) は従来の発光組成物 (R-II) および (R-III) に比べて著しく高輝度であった。

(実施例2)

ゼラチン 0.8重量部を40℃の温水中に溶解し、0.3%ゼラチン水溶液を作成した後、この中に95重量部の $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cd}_{0.06})\text{S}:\text{Au}$, A2 蛍光体を添加して、十分に攪拌し、蛍光体分散液を得た。

一方、アラビアゴム 0.4重量部を水に溶解し、0.3%アラビアゴム水溶液を作成し、この中に5重量部の In_2O_3 (平均粒子径 $0.24\mu\text{m}$) を添加して充分攪拌し、 In_2O_3 粒子の分散液を作成した。

して付着させた発光組成物 (III) を得た。

これとは別に比較のため、表面に水に難溶性の Zn 化合物を析出させてベーキングによりこれを ZnO に変化させる上記の工程を省略する以外は発光組成物 (III) と同様にして14重量%の In_2O_3 を付着させた $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cd}_{0.06})\text{S}:\text{Au}$, A2 蛍光体からなる発光組成物 (R-III) を製造した。

更に比較のため、 In_2O_3 を付着させた $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cd}_{0.06})\text{S}:\text{Au}$, A2 蛍光体に代えて、 In_2O_3 を付着させていない

$(\text{Zn}_{0.94}\text{Cd}_{0.06})\text{S}:\text{Au}$, A2 蛍光体を用いる以外は発光組成物 (III) と同様にして表面に蛍光体1g当り μg の ZnO を付着させた $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cd}_{0.06})\text{S}:\text{Au}$, A2 蛍光体からなる発光組成物 (R-IV) を製造した。

このようにして得られた発光組成物 (III), (R-III) および (R-IV) を沈降塗布法により金属基板上に塗布して蛍光膜を作製し、これをデマウントブル低速電子線発生装置に入れ、加速電

次いで上記蛍光体分散液と、 In_2O_3 粒子の分散液とを攪拌しながら混合し、混合液のpHを4に調整し、10℃以下に冷却した後、ホルマリン1重量部を攪拌しながら徐々に添加した。上澄み液をデカンテーションにて取り除き、水洗後、固形分を乾燥して $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cd}_{0.06})\text{S}:\text{Au}$, A2 蛍光体に In_2O_3 を付着させた発光組成物を得た。

このようにして得られた上記発光組成物 100g を 400mlの純水中に入れ充分に攪拌しながら硝酸亜鉛 $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 205mgを投入し、更に、約10分間攪拌した後、 NH_4OH を徐々に添加し、液のpHをおよそに調整することによって、上記発光組成物の表面に水に難溶性の Zn 化合物の沈でんを析出させた。

次いでこの上記発光組成物懸濁液を脱水した後、耐熱容器に入れ、180℃に保たれた電気炉中で24時間ベーキングした後に取り出し、 $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cd}_{0.06})\text{S}:\text{Au}$, A2 蛍光体と In_2O_3 の表面に蛍光体1g当りおよそ $589\mu\text{g}$ の ZnO と

圧30Vの低速電子線を照射してその時の発光輝度を測定したところ、下表のような結果が得られ、 In_2O_3 との混合物からなり、かつ、 ZnO が付着された発光組成物 (III) は従来の発光組成物 (R-III) および (R-IV) に比べて著しく高輝度であった。

(発明の効果)

以上詳述したように、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{S}$ 系硫化物蛍光体と In_2O_3 からなる発光組成物の $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{S}$ 系硫化物蛍光体表面又はこの蛍光体と In_2O_3 の夫々の表面に「 Zn 化合物」を付着させることによって得られる発光組成物の低速電子線励起下での発光輝度が著しく向上し多色表示が可能な光輝度の多色表示蛍光表示管用としてきわめて有用である。

第 1 表

発光組成物 No.	蛍光体組成	「Zn化合物」とその付着量 (蛍光体1g当り、ZnO換算)	In ₂ O ₃ の混合(付着)量 (発光組成物全量に対して)	相対発光 輝度
(I)	(Zn _{0.4} , Cd _{0.6})S:Ag, Cl, Li	ZnO, 560μg	5wt%	140
(II)	"	"	"	150
(R-I)	"	"	"	100
(R-II)	"	ZnO, 560μg	"	80
(III)	(Zn _{0.4} , Cd _{0.6})S:Ag, Al	ZnO, 840μg	14wt%	135
(R-III)	"	"	"	100
(R-IV)	"	ZnO, 840μg	"	75

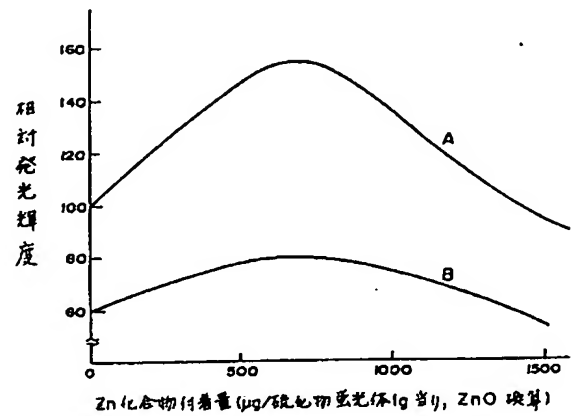
(注) 発光組成物(R-I)と(R-III)との間における発光輝度の相互比較は出来ない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の発光組成物に付着されている「Zn化合物」の量とその発光組成物の発光輝度との関係を例示するグラフである。

第2図は本発明の発光組成物に混合されるIn₂O₃の量とその発光組成物の発光輝度との関係を例示するグラフである。

第 1 図



第 2 図

